

SÉRIE A, N° 3368

N° D'ORDRE :

4240

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT KOHLMULLER

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ORTHONITRATES ET SUR LES
ORTHONITRITES DE SODIUM, ET DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 DEC 1959 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*

ROLLET } *Examineurs.*
PANNETIER..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3368

N° D'ORDRE :

4240

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT KOHLMULLER

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ORTHONITRATES ET SUR LES
ORTHONITRITES DE SODIUM, ET DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1959** devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*

ROLLET }
PANNETIER..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique générale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théories des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	GAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique des solides.
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHROSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOLEILLET	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
DANJON	T	Astronomie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	CHADEFAUD	T	Botanique.
QUENY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
					Topologie algébrique.
					Physique (S.P.C.N.).

PROFESSEURS (suite)

GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	ROUAULT	T	Physique générale.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	BARCHIEWITZ		Chimie physique.
E. ROCH	T	Géologie.	BROSSEL		Physique atomique.
SCHATZMANN		Astrophysique.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	CAMUS		Biol. vég. (P.C.B.).
ZAMANSKY	T	Mathém. générales.	CASTAING		Physique générale.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
RIZET		Génétique.	MOYSE		Physiologie végétale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.).
SOUCRAY	T	Chimie générale.	PULLMAN		Chimie théorique.
AIGRAIN	T	Électrotechnique.	TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
BRUSSET		Chimie minérale.	TONNELAT		Biologie physico-chimique.
M. LEVY		Physique théorique.	VILLE		Econométrie.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-Py ...		Biologie végétale (P.C.B.).	DODÉ	T	Chimie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	GUINOCHE	T	Biologie végétale (Orsay).
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} DUBREIL-JACOTIN			M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG - FERRAND	T	Mathématiques.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
LE ROLLAND		Mécanique des fluides.	P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
André MICHEL ..	T	Chimie (S.P.C.N.).	G. LUCAS	T	Géologie.
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général Ch. MONIER

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur André Chrétien. Je voudrais exprimer ici, à mon Maître, ma profonde gratitude. Tout au long de ces années passées dans son laboratoire, sa bienveillance, ses précieux conseils et ses encouragements constants m'ont permis de mener ma tâche à sa fin.

M. le Professeur Antoine-Pierre Rollet, M. le Professeur Guy Pannetier ont bien voulu me faire l'honneur de faire partie du jury de cette thèse. Qu'ils veuillent bien agréer l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie particulièrement le Centre National de la Recherche Scientifique des moyens qu'il a mis à ma disposition.

Je remercie également M. A. Erb pour son dévouement, M. J. Heubel, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille, dont l'aide m'a été précieuse au début de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades de laboratoire pour l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.

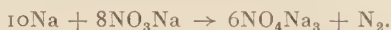
RECHERCHES SUR LES ORTHONITRATES ET SUR LES ORTHONITRITES DE SODIUM ET DE POTASSIUM (*)

Par ROBERT KOHLMULLER

INTRODUCTION

En 1938, Zintl et Morawietz (1) faisant réagir l'oxyde de sodium sur le nitrate puis sur le nitrite de sodium, mettent en évidence par analyse radiocristallographique, des composés qu'ils formulent NO_4Na_3 et NO_3Na_3 et nomment orthonitrates et orthonitrites par suite de l'analogie de formules avec les orthophosphates.

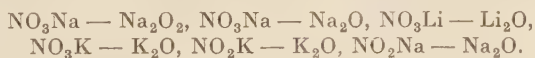
Ces mêmes sels sont obtenus par Klemenc et Gutmann (2) par action du sodium métal sur le nitrate et le nitrite dans les proportions de la réaction (pour le nitrate) :



Plus récemment, en 1954, Bergmann et Reshetnikov (3) obtiennent par fusion de l'hydroxyde de sodium et du nitrate, deux composés qu'ils formulent : Na_2HNO_4 et $\text{Na}_3\text{H}_2\text{NO}_5$. NaOH et NO_2Na ainsi que KOH avec NO_3K et NO_2K donnent des composés du même type.

Nous avons fait une étude de ces composés pour préciser les conditions de leur formation, déterminer quelques propriétés et leur structure ionique.

Ce mémoire est en quatre parties. La première traite du mode de préparation des oxydes Na_2O , K_2O , Li_2O . La seconde partie établit les diagrammes thermiques de cristallisation des binaires :



La troisième partie examine dans quelle mesure l'action de l'anhydride carbonique et celle de l'oxygène permet de différencier les corps obtenus. Par étude cryoscopique en milieu fondu, la nature saline des composés obtenus par analyse thermique est examinée dans la dernière partie.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue en 1959 devant la Commission d'examen.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des oxydes alcalins.

Les méthodes employées sont de plusieurs types et donnent un produit très pur. Rengade (4) qui a préparé le premier les oxydes alcalins purs faisait réagir, sous pression réduite, 3 à 4 cm de mercure, l'oxygène pur et sec sur le métal dont il distillait l'excès en fin de réaction. Cette méthode très sûre ne permet la préparation que de petites quantités d'oxydes.

Zintl et Baumbach (5) font réagir N_3Na sur NO_3Na . L'oxyde produit est très pur, ces deux corps pouvant s'obtenir exempts d'impuretés, mais la réaction est parfois explosive.

L'oxyde de lithium est préparé habituellement par pyrolyse du carbonate à 800°C sous courant d'hydrogène (6) (23). Une méthode plus récente (7) utilise le peroxyde Li_2O_2 que l'on dissocie thermiquement ; ce dernier est obtenu par addition d'eau oxygénée 145 vol. à une solution méthylique de méthylate de lithium.

Signalons un brevet américain (8) relatif à la réduction du peroxyde Na_2O_2 par le sodium. Enfin différents modes de formation procèdent par oxydation du métal alcalin dissous dans l'ammoniac liquide.

L'analyse thermique des mixtes nitrate-oxyde nécessite pour chaque point expérimental plusieurs grammes d'oxyde, sinon les particularités de la cristallisation apparaissent mal.

Les méthodes précédemment décrites sont longues, ou ne donnent qu'une quantité insuffisante de produit. Aussi avons-nous utilisé les suivantes :

Préparation de Na_2O . — La réaction utilisée ici est la réduction du bioxyde par le métal :



Le peroxyde employé est le produit du commerce ; il titre 96 Na_2O_2 p. 100, l'impureté est le carbonate CO_3Na_2 .

a) Purification du sodium. — Le sodium retient des gaz ; celui qui nous a servi était conservé dans une huile minérale. Il était donc nécessaire de le purifier. On peut, pour cela, le distiller, mais il est difficile de le rassembler en grosses quantités, de plus le verre se colore en brun foncé. Nous préférons le chauffer doucement, vers son point de fusion et sous vide permanent puis le couler dans la partie (b) du tube labo-

ratoire (fig. 1). Les gaz sont désorbés, les huiles distillent et les impuretés restent collées aux parois de l'ajutage (a). L'opération dure environ 30 minutes pour obtenir 20 g de sodium.

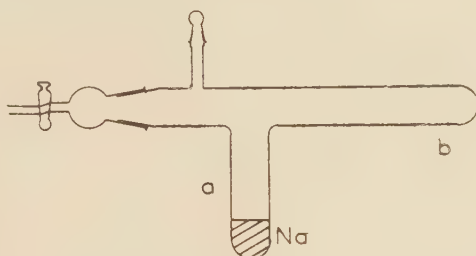


Fig. 1.

b) Réduction du peroxyde. — L'appareil ayant servi à la purification est placé verticalement et complété comme l'indique la figure 2. Un tube 'c' permet d'arrêter les fumées d'oxyde produites lors de la

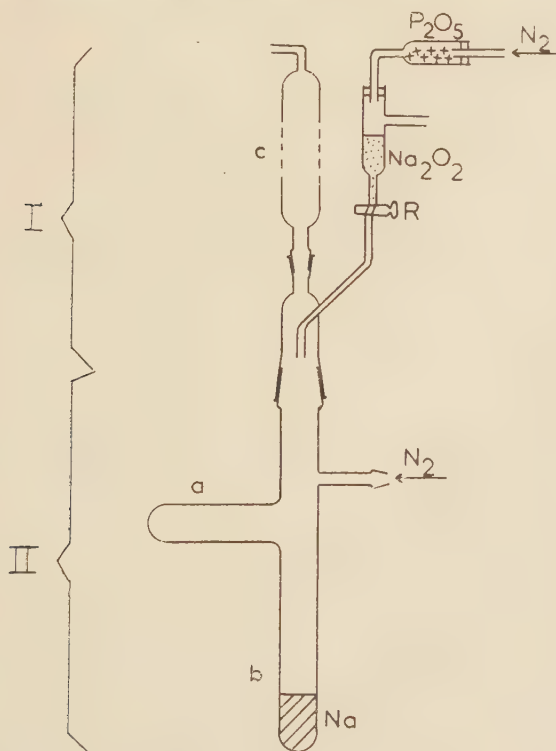


Fig. 2.

réaction. Nous avons essayé tout d'abord un système comportant une série de trois colonnes avec arrosage d'eau en tête. Il n'a pas donné satisfaction par suite des fumées épaisses qui en sortent. Il en est de même si les trois colonnes sont remplies de laine de verre imbibée d'acide sulfurique concentré. On arrive, par contre à arrêter complètement l'oxyde Na_2O formé en l'entraînant par un courant d'azote de $200 \text{ cm}^3/\text{minute}$, à travers un long tube vertical de longueur 60 cm et de diamètre 5 cm ; l'oxyde Na_2O en tapisse les parois.

Le sodium placé en (b) est alors chauffé à $120\text{--}130^\circ \text{C}$; le robinet R permet au peroxyde de tomber doucement et de se répartir également sur la surface du métal fondu. Il y a incandescence à chaque fois qu'un grain de peroxyde arrive au contact du métal. La quantité de sodium est connue par pesée. Nous faisons réagir une quantité de peroxyde inférieure à celle nécessaire à une réaction quantitative. Quand tout le peroxyde a réagi, le tube II est détaché du reste de l'appareillage ; on y fait le vide et le chauffe à 350°C , le sodium en excès distille. Le produit obtenu, blanc jaunâtre titre 94 p. 100 en Na_2O ; l'impureté étant le carbonate. Ce procédé est susceptible de fournir l'oxyde Na_2O pur si l'on part de bioxyde exempt de carbonate.

Préparation de Li_2O . — Le lithium brûle dans l'oxygène, mais la réaction, violemment exothermique, provoque une élévation de la température allant jusqu'à $1\,000^\circ \text{C}$. Nous modérons la réaction en diluant l'oxygène dans l'argon ; les débits respectifs étant $50 \text{ cm}^3/\text{minute}$ et $250 \text{ cm}^3/\text{minute}$. Le lithium préalablement décapé dans l'alcool éthylique, est placé dans une nacelle en fer, elle-même à l'intérieur d'un tube de verre Pyrex. Un four à résistance de nichrome chauffe le lithium à 250°C . Le mélange gazeux est alors admis, mais un film d'oxyde se forme immédiatement à la surface du lithium et la réaction s'arrête. On dépose alors à la surface du métal une trace d'eau pour que l'oxydation se poursuive jusqu'à disparition du métal. La trace d'eau détruit localement le voile d'oxyde et permet d'abaisser la température de réaction.

Le dosage est effectué par alcalimétrie, après dissolution dans l'eau d'une quantité pesée d'oxyde et photométrie de flammes pour le lithium. Voici, pour indication, les résultats de deux préparations caractérisant l'intérêt de cette préparation :

TABLEAU I

Poids de Li mis en jeu	Poids de Li_2O obtenu	Rendement de la préparation	Titre en Li_2O du produit
5,0980 g 1,5336	9,9182 g 2,9310	91 p. 100 89,5 p. 100	99,4 p. 100 99 p. 100

Préparation de K_2O . — Un brevet de la Badische Anilin und Soda Fabrik (9) utilise la réduction du nitrate par le potassium. Cette méthode nous a donné, après distillation du potassium en excès un produit brun rouge qui contient 5 p. 100 de peroxydes. L'appareil décrit pour la préparation de Na_2O était utilisé.

Nous avons préféré employer une méthode qui est une variante de celle mise au point par Rengade : synthèse directe avec réaction modérée par utilisation d'oxygène dilué.

L'appareil utilisé (fig. 3) est décrit par Hérold dans sa thèse sur les hydrures alcalins (10). Le potassium placé en A est distillé dans une nacelle en verre B, le vide étant fait dans l'appareil. La nacelle est ensuite placée en C. On fait rentrer de l'azote pur et on admet par D un mélange air-azote exempt de CO_2 . Le métal est alors chauffé vers son point de fusion (700°). Les débits sont respectivement $40\text{ cm}^3/\text{minute}$

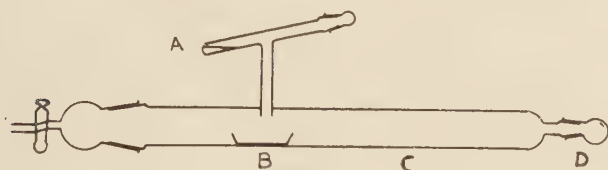


Fig. 3.

pour l'air et $150\text{ cm}^3/\text{minute}$ pour l'azote, donc environ 5 p. 100 d'oxygène en volume. Pour un pourcentage supérieur, il y a inflammation, d'où oxydation incontrôlable. Ce pourcentage étant respecté, la réaction commence d'elle-même et se poursuit régulièrement, sans inflammation. Le potassium a tendance à sortir de la nacelle pour aller « à la rencontre » de l'oxygène. Il se forme des arborescences en forme de « choux-fleurs » signalées par Rengade. L'admission d'air est stoppée lorsque tout le produit est devenu noir. L'excès de potassium est distillé sous vide à 300° et il reste un produit blanc qui est l'oxyde K_2O . Cet oxyde est conservé en ampoules scellées sous vide et placées à l'abri de la lumière. Nous avons constaté que l'oxyde exposé à la lumière prend une coloration brun vert. Ce même oxyde replacé à l'obscurité et à 60° redevient blanc. Il s'agit vraisemblablement d'une décomposition superficielle photochimique, libérant du potassium avec formation de peroxydes.

Dosage. — La mise en solution de l'oxyde K_2O , même fraîchement préparé, ne peut se faire directement. En effet, la dissolution dans l'eau est brutale avec incandescence et projection de liquide. On observe la formation de très fines gouttelettes brillantes qui ne peuvent être que du métal. Nous avons donc une dissociation partielle, formant du

peroxyde en pourcentages importants et essentiellement variables pour un même échantillon d'oxyde. On a titré jusqu'à 40 p. 100 en peroxydes.

Pour éviter cette réaction parasite, nous avons abaissé la température de dissolution et pour cela dissous l'oxyde dans un mélange eau-33 p. 100 acide sulfurique concentré refroidit à moins 100°. Dans ces conditions, il n'y a plus incandescence et le dosage manganimétrique indique une teneur en peroxydes inférieure à 1 p. 100. Le dosage alcalimétrique donne une teneur en K_2O voisine de 100 p. 100 aux erreurs de dosage près.

REMARQUE. — Si dans la préparation de K_2O , l'oxydation est poursuivie plus longtemps tout en étant arrêtée alors qu'il reste encore du métal, le chauffage sous vide à 300° ne fait plus distiller de potassium et le produit obtenu, jaune, peut titrer jusqu'à 80 p. 100 KO_2 ; la dissolution du produit ne se fait plus avec incandescence.

Il semble donc que l'oxydation forme, dans un premier stade, KO_2 , qui est réduit ensuite par le potassium n'ayant pas réagi.

Pour le montrer, nous avons mis en solution dans l'ammoniac liquide ce produit oxydé, pris avant la distillation du potassium. Ce dernier passe en solution et le dosage de l'insoluble correspond au peroxyde KO_2 pur.

L'oxydation telle que nous la conduisons, dans des conditions différentes de celles faites par Rengade, forme donc du peroxyde qui est ensuite réduit par le potassium en excès.

DEUXIÈME PARTIE

Diagrammes d'équilibre des différents binaires étudiés.

Appareillage et conduite des analyses thermiques. — Les oxydes alcalins sont particulièrement sensibles à l'action de la vapeur d'eau, de l'anhydride carbonique et de l'oxygène. Il est donc indispensable de placer les différents mixtes sous atmosphère contrôlée. Un courant d'azote pur, ou d'argon, passe sur une colonne de toile de cuivre chauffée à 500°, traverse une colonne à potasse puis est desséché sur anhydride phosphorique. Il arrive à la partie inférieure d'un tube en verre Pyrex contenant le creuset et placé dans un four vertical à résistance de nichrome. Le tube de Pyrex est terminé par un rodage muni de deux tubes soudés par où passent l'agitateur et la gaine de couple.

Le creuset employé est en alumine frittée. Vers la fin de notre travail nous avons pu avoir un creuset en zircone frittée qui est bien moins attaqué par les oxydes alcalins. La zircone accuse une perte de poids de moins de 0,5 p. 100 pour la fusion d'un mélange contenant 10 g de K_2O . Dans les mêmes conditions, l'alumine perd 2 p. 100. Tous les métaux essayés : nickel, argent, acier inoxydable, or, tantale, sont très attaqués. La magnésie assez peu attaquée s'est révélée poreuse vis-à-vis du nitrate fondu.

La charge du creuset est de 20 g. Les phénomènes qui marquent la cristallisation sont peu nets, sauf pour les binaires : $NaNO_3$ - Na_2O_2 , $LiNO_3$ - Li_2O . Nous avons essayé des recuits prolongés pour l'établissement des courbes de réchauffement. Mais l'attaque du creuset est alors très importante ce qui modifie les températures de cristallisation et parfois même fait apparaître des anomalies toutes fortuites.

D'autre part, le manque de netteté des accidents de cristallisation peut certainement s'attribuer au fait que les mixtes nitrate-oxyde donnent des verres par refroidissement. En effet, il est bien connu que les mélanges fondus de deux nitrates forment des verres, cas de KNO_3 - $Ca(NO_3)_2$ (11). L'addition d'un oxyde comme K_2O et Na_2O gêne encore la cristallisation. Par exemple, si la concentration en oxyde est supérieure à 50 p. 100, le passage de l'état liquide à l'état solide se produit sans que la courbe de refroidissement en fasse état. Nous avons dû multiplier les analyses thermiques pour permettre le tracé des diagrammes.

La vitesse de refroidissement est constante, 206 par minute, pour toute la série d'analyses thermiques relatives à un même système. On évite ainsi les corrections indispensables habituellement pour l'établissement des diagrammes de Tammann.

La température est repérée par un couple platine-platine, rhodium relié à un galvanomètre ; les courbes de refroidissement sont tracées par pointage chaque minute, ou par enregistrement graphique : un suiveur de spot enregistreur Sefram ayant été livré vers la fin de ce travail.

L'agitation mécanique alternative dans le sens vertical est continue pendant la durée du refroidissement.

La gaine de couple et l'agitateur sont en verre.
Les compositions sont données en mol. p. 100.

Système $LiNO_3$ — Li_2O . — Le nitrate de lithium préparé par action de l'acide nitrique sur le carbonate est recristallisé deux fois, il titre alors 99,5 p. 100.

Le diagramme est représenté à la figure 4. Dans la partie expérimentale du diagramme il n'apparaît pas de combinaison. L'eutectique cristallise à $177^{\circ} \pm 2$ et 80 Li_2O p. 100. Le diagramme n'a pu être établi

au-delà de 80 p. 100, car il ne nous est plus possible de fondre les mélanges ; la température trop élevée entraîne la décomposition du nitrate (début vers 300°) et la volatilisation de l'oxyde. En effet, dans les conditions habituelles de fusion, sous la pression atmosphérique, l'oxyde de lithium ne semble pas fondre. Certains auteurs (12) (13) indiquent de 1 200 à 1 400° pour la température de fusion, mais en fait dès 700° , il y a émission de fumées se déposant sur toutes les parties froides de l'appareil. Nous pensons que Li_2O n'est pas fusible sous la pression atmosphérique.

Une remarque assez intéressante peut être faite en ce qui concerne la

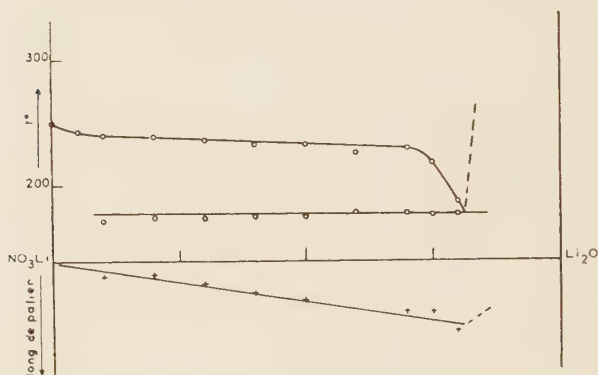


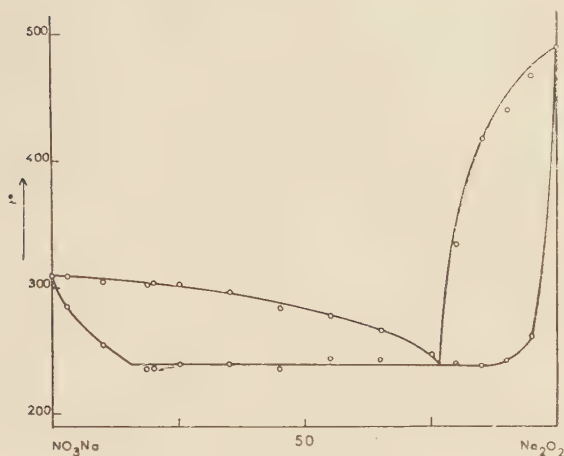
Fig. 4. — Système $\text{LiNO}_3\text{-Li}_2\text{O}$.

branche de liquidus correspondant au dépôt de LiNO_3 . En effet, l'addition de quantités croissantes d'oxyde au nitrate fondu n'abaisse que de très peu le point de fusion du nitrate pur : 24° d'abaissement pour 70 Li_2O p. 100. L'étude cryoscopique, faite au dernier chapitre, en fournira une explication du moins en ce qui concerne l'abaissement à l'origine, là où la loi de Raoult peut s'appliquer.

Système $\text{NaNO}_3\text{—Na}_2\text{O}_2$. — Le diagramme est celui de la figure 5.

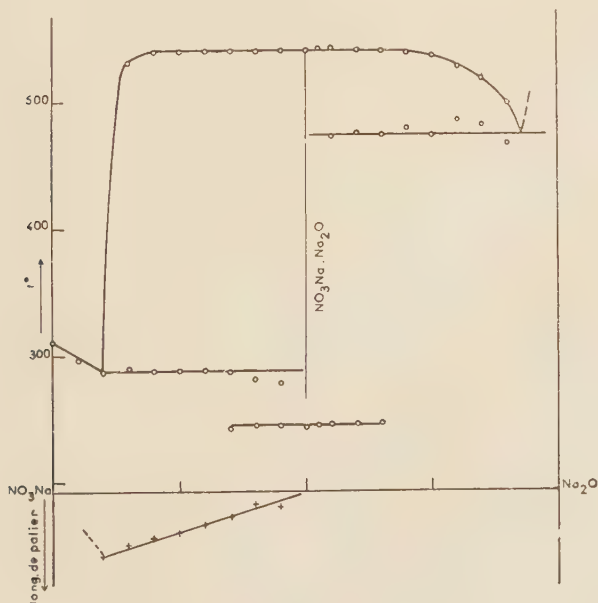
Aucune combinaison n'apparaît. Un palier eutectique se manifeste entre 15 et 90 Na_2O_2 p. 100 vers 240° pour 75 Na_2O_2 p. 100. Le solidus a deux branches, ce qui indique l'existence de cristaux mixtes.

Na_2O_2 fond à 493° d'après nos déterminations ; à cette température le peroxyde n'est pas décomposé, une étude thermogravimétrique d'un mélange équimoléculaire $\text{NaNO}_3\text{—Na}_2\text{O}_2$ fait apparaître le début de la décomposition vers 550° seulement.

Fig. 5. — Système $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$.

Système $\text{NaNO}_3\text{—Na}_2\text{O}$. — Le diagramme est celui de la figure 6.

Il fallait tout d'abord s'assurer de l'absence de peroxyde. Le dosage nitrite-peroxyde présente des inconvénients, car la dissolution dans

Fig. 6. — Système $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

L'eau permet l'oxydation du nitrite en nitrate par le peroxyde. Pour doser ce dernier, nous dissolvons le mélange dans une solution d'anhydride arsénieux décinormale en excès avec dosage en retour par l'iode. Dans ces conditions, le dosage du peroxyde est correct. De nombreux essais à blanc nous ont montré la validité de cette méthode.

Le peroxyde n'est pas produit à partir des mélanges $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ au-dessous de 600° . Nous avons donc limité la chauffe à cette température.

Le diagramme manifeste une combinaison correspondant à un rapport équimoléculaire $\text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{O}$. Le diagramme n'est accessible que jusqu'à 90 Na_2O p. 100, au-delà, la cristallisation de l'oxyde n'apparaît pas sur les courbes de refroidissement.

Deux eutectiques se manifestent, l'un correspondant au dépôt de NaNO_3 et $\text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{O}$: température 287° , 10 Na_2O p. 100 ; le deuxième est dû à la cristallisation de $\text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{O}$ et Na_2O : température 480° , 92,5 Na_2O p. 100. Le liquidus a un maximum vers 540° entre 20 et 72 Na_2O p. 100.

Nous n'avons pas pu établir le diagramme de Tammann dans les régions riches en oxyde de sodium car le palier eutectique est de moins en moins net. Par contre l'eutectique se détermine bien entre 0 et 50 Na_2O p. 100 ; la longueur de palier est minimum pour 50 Na_2O p. 100, ce qui manifeste la cristallisation de la combinaison équimoléculaire $\text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{O}$.

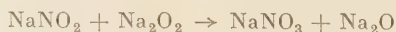
Le liquidus de la combinaison $\text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{O}$ comporte un long palier de température situé entre les deux eutectiques. Ce palier s'étend de 20 à 72 Na_2O p. 100. Il s'agit très vraisemblablement d'un phénomène de démixtion.

Nos mesures donnent pour le point de fusion du nitrate de sodium 310° , valeur concordant avec celles indiquées avant nous. L'oxyde de sodium a été chauffé jusqu'à 600° sans qu'il y ait fusion. On doit remarquer qu'à cette température il doit y avoir équilibre :



le dosage indiquant un pourcentage important de peroxyde ; d'autre part, l'alumine du creuset très attaquée à cette température, forme un aluminat difficilement fusible.

L'orthonitrate Na_3NO_4 se forme également par réaction entre NaNO_2 et Na_2O_2 vers $300-350^\circ$ (2), mais on ne peut établir le diagramme de cristallisation correspondant. En effet, l'analyse radiocristallographique et les dosages que nous avons effectués prouvent que la réaction :



est totale. Il y a formation d'orthonitrate si le rapport entre le nitrite et le peroxyde est équimoléculaire. Mais si par exemple, le peroxyde

est en excès, le nitrite passe totalement à l'état de nitrate et le mélange final est constitué de trois phases : Na_2O_2 , NaNO_3 , Na_2O .

Du reste, au chapitre suivant où est exposée une étude thermogravimétrique des différents mixtes étudiés, nous retrouvons et confirmons cette réaction.

Le diagramme de cristallisation $\text{NaNO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ comporte entre 35 et 60 Na_2O p. 100 une ligne de transformation dans l'état solide intéressant la structure même de l'orthonitrate. Cette transformation n'apparaît pas sur la courbe de refroidissement du nitrate pur.

Ce composé est un solide jaune très hygroscopique.

Système $\text{NaNO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. — Le diagramme de la figure 7 représente les résultats expérimentaux.

Le diagramme manifeste un point de transition à 424° , 28 Na_2O mol. p. 100. L'eutectique cristallise à 255° , 9 Na_2O mol. p. 100. La longueur du palier eutectique rapportée à l'unité de masse permet de construire le diagramme de Tammann correspondant.

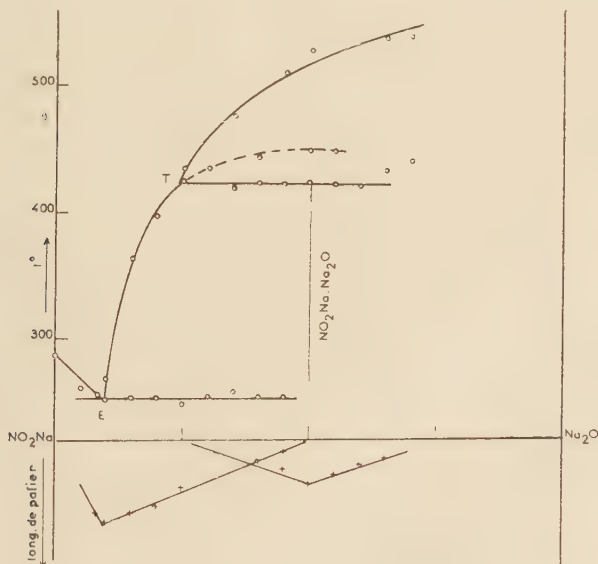


Fig. 7. — Système $\text{NaNO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$.

Le composé qui subit le phénomène de transition correspond à l'union des deux constituants en proportion équimoléculaire d'après le diagramme de Tammann. Nous verrons que ce composé doit s'écrire Na_3NO_3 ; c'est l'orthonitrite de sodium, orangé, très sensible à la vapeur d'eau.

Le diagramme n'a pu être continué au-delà de 70 Na_2O p. 100 car pour ce binaire, dont la température de première cristallisation est 540° , le nitrite de sodium présente un début de décomposition.

Au-delà de 60 Na_2O p. 100, une branche de solidus correspond à des cristaux mixtes de Na_3NO_3 dans Na_2O .

Certaines courbes de refroidissement, correspondant à des binaires de titre en Na_2O supérieur à 25 p. 100 ne manifestent pas la cristallisation de cet oxyde, mais la première cristallisation est marquée à une température anormalement basse. Les points correspondants permettent de continuer la courbe de cristallisation de l'orthonitrite au-delà du point de transition. L'orthonitrite est alors métastable. La température de fusion métastable de ce sel est voisine de 450° .

Lorsque l'orthonitrite existe comme phase solide métastable, les binaires correspondants donnent deux températures de fin de cristallisation possibles : l'une, à 255° , comme c'est le cas lorsque l'orthonitrite est la phase solide stable ; le binaire titre alors de 24,7 à 50 Na_2O mol. p. 100. Si le titre du binaire dépasse ce dernier, on ne retrouve plus cette température ; la fin de la cristallisation se situe au voisinage de 420° .

Système $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{O}$. — Les résultats expérimentaux permettent de tracer le diagramme de la figure 8.

Nous avons pensé étudier le binaire $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{O}_2$, mais K_2O_2

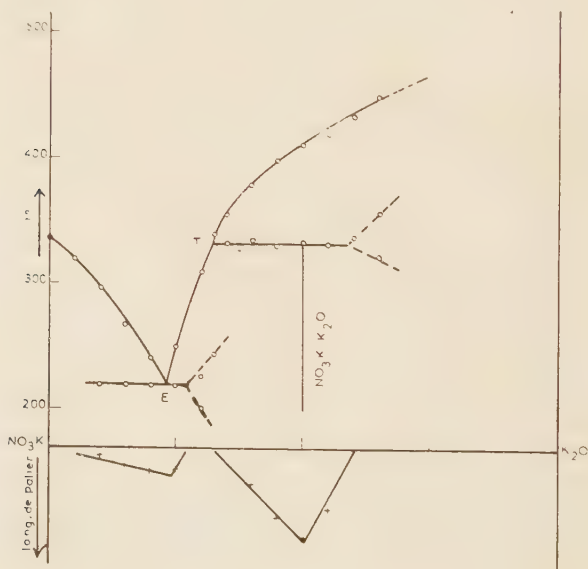


Fig. 8. — Système $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{O}$.

dès 400°, donne de l'oxyde K_2O en perdant de l'oxygène (14) par réaction équilibrée :



Le diagramme montre un point de transition T, 332° et 33 K_2O p. 100 et un eutectique, 220°, 23 K_2O p. 100. Cet eutectique se manifeste pour les binaires de composition comprise entre 5 et 35 K_2O p. 100. Le diagramme de Tammann relatif au palier de transition indique un effet thermique maximum correspondant à l'union des deux constituants en proportion équimoléculaire. C'est l'orthonitrate de potassium K_3NO_4 , brun rouge, très hygroscopique.

Des cristaux mixtes existent au point d'eutexie et au point de transition dont les limites respectives sont : 27,5 à 50 K_2O p. 100 et au-delà de 60 p. 100 vers les fortes concentrations en K_2O .

A partir de 70 K_2O p. 100, il n'est pratiquement plus possible d'obtenir des indications nettes sur la cristallisation. Le creuset est attaqué par l'oxyde, de plus, à cette température, le peroxyde est produit par réduction du nitrate avec équilibre :



Cependant, la formation du nitrite par thermolyse du nitrate ne commence qu'à 650°.

Système $KNO_2 - K_2O$. — Le nitrite utilisé est un produit commercial, il contient environ 10 p. 100 de carbonate. Après trois recristallisations dans l'eau le sel titre 96 $NaNO_2$ p. 100 et fond à 427°. Une quatrième recristallisation n'augmente la pureté que dans de très faibles proportions : moins de 1 p. 100. Cette difficulté d'obtenir un sel pur, conduit à des températures de fusion essentiellement variables selon les auteurs. Bureau (15) préparant KNO_2 par action des gaz d'oxydation catalytique de l'ammoniac sur une solution concentrée d'hydroxyde, donne pour point de fusion 441°.

Le diagramme de cristallisation du binaire $KNO_2 - K_2O$ est celui de la figure 9.

Ici encore, un palier de transition apparaît, température : 350°. Mais le point de transition a la particularité de se trouver à 50 K_2O p. 100, ce qui correspond à la composition même du corps subissant la transition KNO_2 , K_2O . Ce corps est à la limite de la fusion congruente.

L'eutectique cristallise pour 27,5 K_2O p. 100 à 288°. Le diagramme n'est pas poursuivi au-delà de 65 K_2O p. 100, la cristallisation de l'oxyde n'apparaissant pas sur les courbes de refroidissement.

Signalons que pour les diagrammes $\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{O}$, $\text{KNO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, l'extrapolation de la branche du liquidus correspondant au dépôt de K_2O situe le point de fusion de l'oxyde vers 500° . Cette température n'est pas accessible directement.

Les diagrammes de Tammann, tracés pour le palier eutectique et le palier de transition précisent d'une part l'eutectique et d'autre part l'existence du composé KNO_2 , K_2O orthonitrite de potassium.

La netteté de la branche du liquidus correspondant au dépôt de KNO_2 permet de déterminer une constante cryoscopique du nitrite. Nous considérons que le corps en solution ici dans KNO_2 est l'ortho-

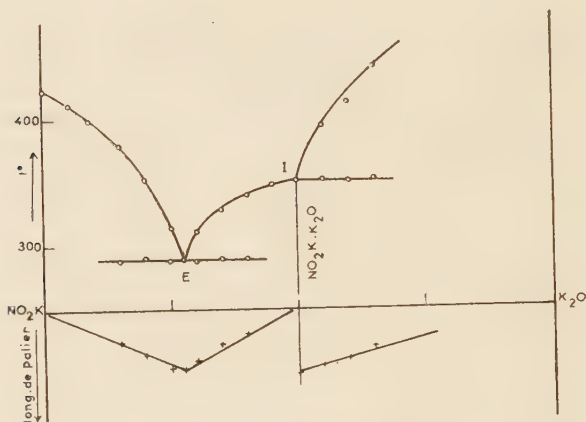


Fig. 9. — Système $\text{KNO}_2 - \text{K}_2\text{O}$.

nitrite K_3NO_3 . La tangente à l'origine pouvant être tracée avec précision, l'application de la loi de Raoult donne une constante K égale à 184; la quantité de soluté étant rapportée à 100 g de solvant. C'est la constante cryoscopique vraie du nitrite de potassium si le solvant cristallise individuellement et si l'orthonitrite ne donne qu'un ion différent de ceux de KNO_2 .

Nous n'avons pu déterminer expérimentalement la constante cryoscopique du nitrite de potassium, les sels pouvant être mis en solution formant des cristaux mixtes avec le nitrite. La loi de Raoult peut s'appliquer en faisant intervenir dans le pourcentage du soluté, la quantité de cristaux mixtes formés. Aux concentrations de l'ordre de 1 g p. 100, seule une analyse du corps de fond peut le donner. Nous n'avons pu faire cette expérience.

TROISIÈME PARTIE

Caractérisation des orthonitrates et des orthonitrites.

Nous venons de voir que l'établissement des diagrammes d'équilibre thermique nous a permis de conclure à l'existence de quatre composés formés équimoléculairement entre le nitrate ou le nitrite de sodium ou de potassium et leurs oxydes :



Nous cherchons, dans ce chapitre, à les distinguer chimiquement des deux corps qui les engendrent.

Une étude en solution semblait s'imposer. Mais tous les solvants des nitrates ou des nitrites — eau, alcool éthylique, alcool méthylique, pyridine, hydrazine, acétone, méthylamine, entre autres — réagissent avec les orthonitrates ou les orthonitrites. L'ammoniac liquide seul peut être utilisé.

Essai de solubilisation dans l'ammoniac liquide. — L'appareil est représenté par la figure 10. Le produit à étudier est placé sur la pastille de verre fritté servant, après la solubilisation, à filtrer la solution dans le ballon D. Le tout est plongé dans un vase Dewar contenant un mélange réfrigérant acétone-air liquide, réglé pour maintenir la température à -50°C . L'ammoniac arrivant en A doit être parfaitement sec. On le fait passer sur deux colonnes de fils de sodium et une de potasse. Un courant d'azote convenablement réglé, arrivant par C évite la filtration anticipée de l'ammoniac liquide. L'ammoniac vapeur sort par B.

Lorsque le contact entre le composé et l'ammoniac liquide a été jugé suffisant, en général quatre heures dans nos expériences, le courant d'ammoniac est interrompu et remplacé par un courant d'azote, B étant fermé par un rodage. La surpression ainsi créée au-dessus du liquide assure la filtration.

Les essais effectués sur les orthonitrates et orthonitrites de potassium et de sodium nous ont conduits aux mêmes conclusions.

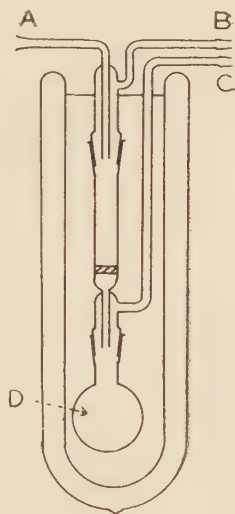


Fig. 10.

A titre d'exemple, voici les divers contrôles faits sur l'orthonitrate de potassium.

Avec le dispositif utilisé, il faut une heure pour faire passer en solution 500 mg de nitrate de potassium. L'orthonitrate de potassium reste quatre heures en présence d'ammoniac liquide.

Après filtration, l'appareil est sorti du mélange réfrigérant et l'ammoniac s'évapore. Le filtrat, évaporé, ne laisse généralement aucun résidu.

Il en résulte que l'orthonitrate de potassium est insoluble dans l'ammoniac liquide et qu'il reste inaltéré à son contact. Si l'orthonitrate se comportait comme un mélange de nitrate et d'oxyde, le nitrate passerait en solution et l'oxyde réagirait en donnant de la potasse, soluble, et de l'amidure, insoluble (4).



Cette expérience simple établit donc l'individualité chimique du composé K_3NO_4 et son inertie envers l'ammoniac liquide.

Nous avons vérifié par ailleurs que l'orthonitrate est bien resté inaltéré malgré son séjour dans l'ammoniac liquide en le reprenant par l'eau et en dosant dans la solution obtenue l'azote et l'alcalinité.

Un résultat analogue est vérifié pour Na_3NO_4 .

Les composés obtenus antérieurement par réaction entre nitrite de sodium ou de potassium et Na_2O ou K_2O , comme les orthonitrates, sont insolubles dans l'ammoniac liquide et y restent inaltérés. Ils se comportent donc différemment des mélanges nitrite-oxyde qui les ont formés.

REMARQUE. — Certaines expériences montrent après filtration et évaporation, la présence d'un léger résidu soluble dans l'eau et contenant des ions $\text{K} + \text{NO}_3^-$ et OH^- . Ce résidu correspond à moins de 1 p. 100 de l'orthonitrate mis en jeu.

Il est probable qu'au cours des manipulations, une très faible hydrolyse due à des traces de vapeurs d'eau introduites fortuitement, ait décomposé une petite fraction de l'orthonitrate.

Contrairement à l'ammoniac liquide, l'alcool méthylique dédouble les orthonitrates et orthonitrites en nitrate et nitrite, l'oxyde donnant le méthylate correspondant.

Thermolyse. — Le produit est chauffé sous courant de gaz inerte azote ou argon, avec un échauffement de 150° par heure.

Voici les températures de début de décomposition des nitrates et des nitrites dans ces conditions :

$$\text{NaNO}_3 \sim 700^\circ$$

$$\text{NaNO}_2 \sim 550^\circ$$

$$\text{KNO}_3 \sim 700^\circ$$

$$\text{KNO}_2 \sim 640^\circ.$$

Les composés K_3NO_3 , K_3NO_4 , Na_3NO_3 , Na_3NO_4 ne se distinguent pas de KNO_2 , KNO_3 , $NaNO_2$ et $NaNO_3$ par leur courbe thermogravimétrique. Cela ne surprend pas pour les deux orthosels de potassium qui donnent un phénomène de transition à une température inférieure à celle de thermolyse commençante des nitrites et nitrates correspondants. Le même phénomène est aussi normal pour Na_3NO_3 qui est à la limite de la fusion congruente. Il est, par contre, assez surprenant pour Na_3NO_4 qui est fusible à 540° . On doit admettre dans ce cas, que l'orthonitrate de sodium perd son individualité entre 540° et 700° .

Action du gaz carbonique. — Les oxydes K_2O et Na_2O donnent le carbonate bimétallique, en se différenciant cependant. L'oxyde de potassium réagit à 70° et la fixation d'une molécule de CO_2 est presque immédiate (fig. 11).

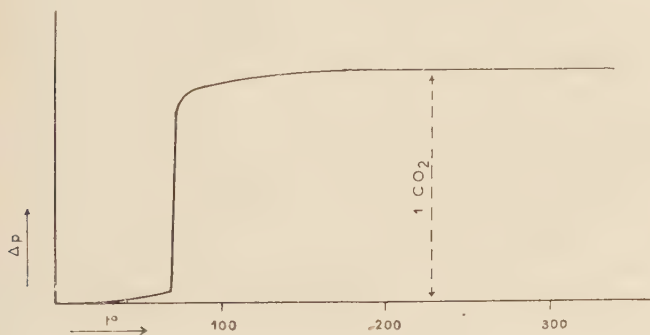


Fig. 11. — Action de CO_2 sur K_2O .

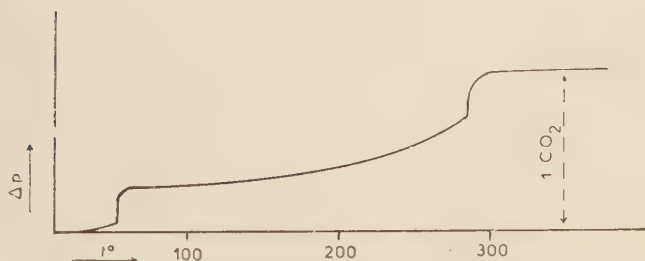


Fig. 11 bis. — Action de CO_2 sur Na_2O .

L'oxyde de sodium fixe CO_2 en deux temps (fig. 11 bis). Une première étape correspond sans doute à la formation d'une couche superficielle de carbonate, à 50° environ. Cette couche augmente régulièrement

jusqu'à 275° , où l'on observe une carbonatation rapide et totale pour la formation de Na_2CO_3 .

Les orthonitrites et orthonitrates de sodium donnent une courbe ayant la même allure que celle de Na_2O . On peut en conclure que l'anhy-

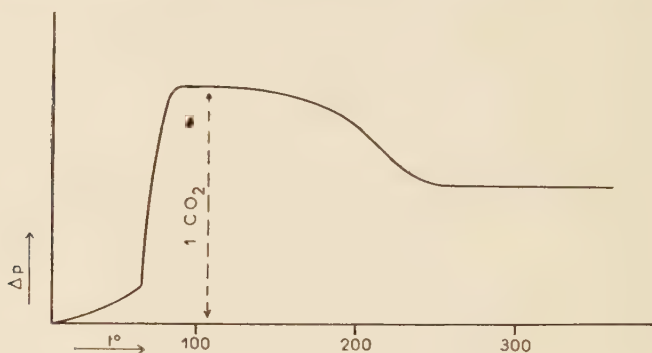


Fig. 12. — Action de CO_2 sur K_3NO_4 .

dride carbonique détruit ces composés. L'action de CO_2 à 15° , ne fait apparaître que le premier stade : formation d'une couche superficielle. Après 24 heures de passage de CO_2 , la fixation se stabilise en laissant de l'oxyde non carbonaté.

K_3NO_3 et K_3NO_4 se comportent d'une manière toute autre de la précédente. Une molécule d'orthonitrate fixe à 70° une molécule de CO_2 (fig. 12) ; une perte de poids s'observe de 170° à 260° . A partir de cette température le poids reste constant.

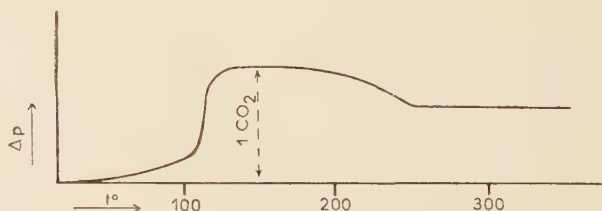


Fig. 13. — Action de CO_2 sur K_3NO_3 .

L'orthonitrite de potassium donne une courbe ayant la même allure que celle de K_3NO_4 (fig. 13) : fixation rapide d'une molécule de CO_2 par molécule d'orthosel suivie d'une perte de poids.

Cette perte de poids est due à la mise en liberté de $1/2 \text{ O}_2$ par mole.

Ainsi donc, l'action du gaz carbonique, à 170° , distingue les éléments sodium et potassium par leurs orthonitrites et orthonitrates.

Na_3NO_3 et Na_3NO_4 se comportent comme des mélanges de Na_2O et NaNO_2 ou Na_2O et NaNO_3 . Le gaz carbonique détruit donc ces orthosels à température relativement basse ; il laisse un mélange de carbonate bimétallique et de nitrite ou de nitrate. K_3NO_3 et K_3NO_4 fixent aussi une mole de CO_2 par mole, mais le produit résultant n'est plus un mélange de carbonate et de nitrite ou de nitrate.

Un tel mélange est, en effet, inerte au CO_2 dans les conditions considérées ; tandis que le produit de la carbonatation des orthosels de potassium manifeste une perte d'un atome d'oxygène par molécule de K_3NO_3 ou K_3NO_4 .

La perte d'oxygène est évitée, c'est-à-dire que le produit garde un poids constant, si on le maintient à partir de 170° sous courant d'oxygène.

Cette perte d'oxygène a été vérifiée par fixation sur du cuivre divisé déposé sur terre d'infusoires.

REMARQUE. — Le produit obtenu par fixation de CO_2 sur les orthonitrites ou les orthonitrates de sodium ou de potassium ne manifeste dans son spectre de rayons X que les raies du nitrite ou celles du nitrate.

Action de l'oxygène. — 1. Sur Na_2O et K_2O . — L'oxyde de sodium fixe l'oxygène pour donner le peroxyde : la réaction démarre rapidement

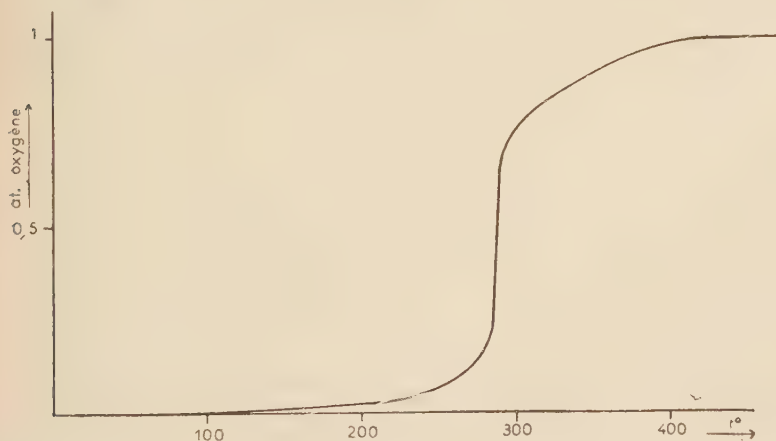


Fig. 14. — Action de O_2 sur Na_2O .

à 265° et se termine à 370° (fig. 14). K_2O se comporte différemment. L'augmentation de poids est beaucoup plus lente et elle est suivie d'une diminution (fig. 15).

Il existe deux peroxydes de potassium accessibles très facilement :

K_2O_2 et KO_2 . On passe de l'un à l'autre par une réaction réversible. Le maximum de la courbe, très arrondi, se situe vers 350° . C'est l'indice d'un phénomène de sens opposé au premier. Ce maximum correspond à l'équilibre ci-dessus. Le point A obtenu en prolongeant les branches ascendantes et descendantes de la courbe correspond à la fixation par K_2O de trois atomes, c'est-à-dire à la formation de $2KO_2$ (1).

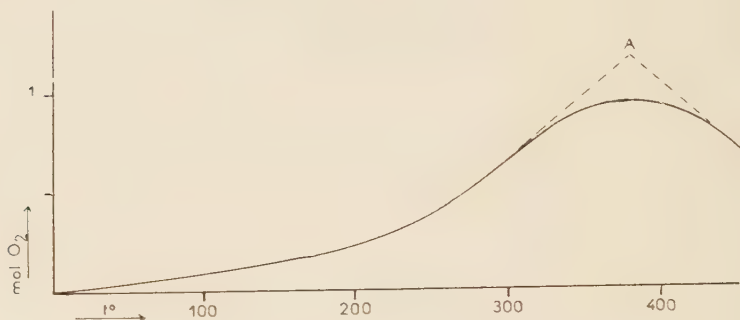


Fig. 15. — Action de O_2 sur K_2O .

2 Sur les orthosels de sodium. — a) Avec l'orthonitrate de sodium, on observe une augmentation de poids dès 270° , qui se poursuit jusque vers 370° . A ce moment, un atome d'oxygène a été fixé par mole de Na_3NO_4 . Cet orthosel ne se distingue pas à ce point de vue de Na_2O .

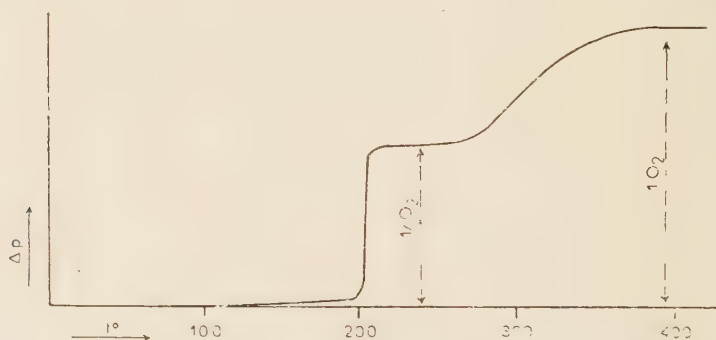


Fig. 16. — Action de O_2 sur Na_3NO_3 .

b) L'orthonitrite de sodium Na_3NO_3 fixe deux atomes d'oxygène par mole, en deux étapes, avec palier intermédiaire de 200° à 280° . L'augmentation de poids commence à 190° et est terminée à 385° (fig. 16).

(1) Ce peroxyde a été écrit longtemps, sans raison comme dimère K_2O_4 . On sait maintenant que seul le monomère est connu. L'oxyde KO_2 comporte l'anion $(O-O)^-$ avec longueur de liaison 1,30 Å et paramagnétisme (22).

Un mélange équimoléculaire de nitrite et de monoxyde de sodium fixe l'oxygène en donnant une courbe très voisine de la précédente. Par ailleurs, un mélange équimoléculaire de nitrite et de bioxyde de sodium, ne fixe qu'un atome d'oxygène et la fixation ne commence qu'à 230°.

Par suite, l'orthonitrite Na_3NO_3 ne se distingue pas d'un mélange $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ pour la fixation de l'oxygène libre. Tout se passe comme s'il se formait, dans un premier stade, le bioxyde, mais ce bioxyde n'apparaît pas aux rayons X qui révèlent le nitrate. Il faut donc admettre qu'il est consommé pour oxyder le nitrite :



Cette réaction dans l'état solide, non détectée par la courbe thermogravimétrique — en tant qu'elle se fait sans variation de poids — semble n'intervenir qu'après la formation quantitative du bioxyde. Cela expliquerait le palier ; mais il faut envisager une différenciation entre Na_2O formé par cette réaction et Na_2O provenant de l'orthonitrite quant à la sensibilité à l'oxydation, qui n'intervient alors qu'à partir de 280°.

Cette différenciation peut être l'indice d'une certaine liaison entre NaNO_3 et Na_2O , relativement solide puisque l'oxygène passe sans se fixer jusqu'à 280°.

3) Sur les orthosels de potassium. — a) K_3NO_4 . Débutant assez rapidement, à 190°, la fixation d'oxygène cesse à 230° et la courbe (fig. 17) reste en palier jusqu'à 300°. Une perte de poids intervient alors ;



Fig. 17. — Action de O_2 sur K_3NO_4 .

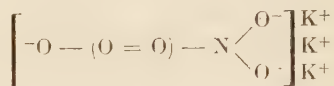
elle est égale à l'augmentation antérieure. On observe successivement la fixation puis le dégazage d'un atome d'oxygène en partant d'une mole de K_3NO_4 .

A température constante, 15°, la fixation d'oxygène sur K_3NO_4 s'observe, mais n'est pas suivie d'un dégazage.

Le produit provenant de la fixation d'un atome d'oxygène par mole de K_3NO_4 repris par l'eau ne manifeste pas de caractère peroxyde au permanganate.

Il nous semble peu indiqué de le considérer comme dû à une absorption de gaz qui serait considérable d'autant plus qu'il subsiste de 230°

à 300°. On peut penser à une forme saline du type K_3NO_5 correspondant à la formule :



b) L'orthonitrite K_3NO_3 se comporte d'une manière analogue à celle de l'orthonitrate K_3NO_4 : fixation d'oxygène, suivie de dégazage, avec palier intermédiaire ; mais la moitié seulement de l'oxygène qui a été fixé est ensuite libéré. On fixe ici deux atomes d'oxygène et on en dégaze un seul (fig. 18.)

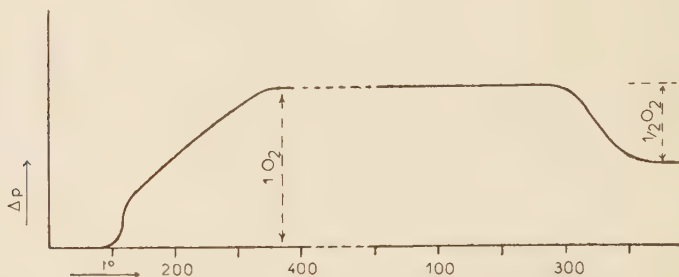


Fig. 18. — Le produit ayant fixé deux atomes d'oxygène a été refroidi jusqu'à 20° puis réchauffé sous courant d'oxygène. Il n'y a pas de variation de poids (courbe pointillée).

La fixation revient à former le même produit que précédemment : K_3NO_5 pour lequel on retrouve un domaine de stabilité thermique comparable au précédent : 230° à 300°. Le dégazage, qui résulte d'une élévation de température, s'arrête au même sel K_3NO_4 que précédemment, sans revenir au produit de départ : K_3NO_3 .

En conclusion, orthonitrites et orthonitrates de sodium, se distinguent de ceux de potassium.

Les premiers — ceux de sodium — se comportent comme les mélanges équimoléculaires de nitrate, ou nitrite et de monoxyde.

Les seconds conduisent, par fixation d'un atome d'oxygène pour l'orthonitrate et de deux atomes d'oxygène pour l'orthonitrite, à K_3NO_5 , stable de 230° à 300° au moins, sous courant d'oxygène d'une atmosphère. K_3NO_5 perd un atome d'oxygène à partir de 300° et laisse K_3NO_4 qui subit peu après un phénomène de transition passant inaperçu à la thermobalance.

QUATRIÈME PARTIE

Étude cryoscopique.

Les orthonitrites et les orthonitrates de sodium ou de potassium ayant été manifestés par l'établissement des diagrammes d'équilibre thermique liquide $\rightleftharpoons$ solide, il importait de préciser leur état moléculaire. Nous avons utilisé à cet effet la cryoscopie.

L'eau décomposant ces corps, les solvants organiques utilisables en cryoscopie — formamide, nitrobenzène, benzène, camphre, bromoforme — ne les dissolvant pas, nous avons choisi les sels fondus. Le choix en est assez limité de par la nécessité d'un point de fusion suffisamment bas, puisque les orthosels sauf Na_3NO_4 présentent le phénomène de transition entre 320° et 430° .

Le nitrate de lithium répond aux exigences d'un bon solvant cryoscopique : température de fusion bien définie, 250° , sel facile à purifier par recristallisation de ses solutions aqueuses, sel fondu très mobile, ce qui assure facilement l'établissement des équilibres, stabilité thermique suffisante, plusieurs mesures pouvant être faites sans que l'on ait à craindre un début de décomposition. Les abaissements cryoscopiques provoqués par l'addition d'un corps étranger soluble sont suffisamment importants pour permettre une bonne précision.

Rappelons brièvement les lois générales de la cryoscopie.

La loi de Raoult permet d'atteindre la masse moléculaire d'un corps dissous dans un solvant. Si le corps dissous est un électrolyte donnant n ions, l'abaissement molaire limite — c'est-à-dire la valeur de $\frac{\Delta t}{m}$, m = molarité, quand m tend vers zéro — sera n fois la valeur de la constante cryoscopique K . Cette dernière est donnée par la formule de Van't Hoff : $K = \frac{RT^2}{J \cdot 1000 L_0}$, T , température absolue de fusion et L_0 chaleur de fusion, en calorie par gramme, du solvant.

Cette loi s'applique très bien aux solvants que constituent les sels fondus. Dans le cas où le solvant peut être considéré comme un électrolyte plus ou moins dissocié en ions, Stortenbeker (16) a établi la loi dite « de l'ion commun ». Seuls produisent des abaissements cryoscopiques, les ions non communs à ceux du solvant ; l'abaissement molaire limite est alors respectivement simple, double, triple... suivant que le corps dissous possède un, deux, trois... ions différents de ceux du solvant.

Des calculs thermodynamiques confirment cette loi, rigoureuse seu-

lement comme celle de Raoult, à la limite, c'est-à-dire lorsque la molarité est nulle.

Ce travail utilise de plus l'eutectique nitrate de lithium-nitrate de potassium comme solvant cryoscopique.

H. Muller, en 1937 (17), a étendu les lois de la cryoscopie aux eutectiques binaires glace-sel. L'eutectique est obtenu en ajoutant à de l'eau refroidie à 0° une quantité de sel supérieure à celle qui lui correspond. Le bain est refroidi et la température de cristallisation déterminée en traçant la courbe de réchauffement. Après fusion de l'eutectique, l'excès de sel anhydre subsiste constituant le « corps de fond ». La composition de l'eutectique est alors déterminée par prélèvement de la phase solution suivi de dosage. Elle est rapportée à 100 g d'eau.

La cryoscopie a été faite encore dans les binaires salins à point de transition — $\text{NaSO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ — et aussi dans les hydrates salins à fusion congruente $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

Enfin Darmois et ses élèves (18) ont fait les premières cryoscopies à haute température, cryolithe fondue : 1 006°.

Contrairement à ces divers solvants cryoscopiques, les eutectiques de deux sels n'ont pratiquement pas été utilisés. Notons cependant un travail tout récent (19) ; il concerne la cryoscopie de :



dans l'eutectique NaF -cryolithe, qui fond à 885°.

L'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ est particulièrement favorable, pour le problème qui nous préoccupe, en raison de son point de fusion très bas : 127° et de la nature de ses ions. Il s'agit en effet de détecter la présence dans les orthonitrates d'un ion différent du nitrate NO_3^- ; de plus, ce solvant a un cation commun avec les orthosels de potassium.

Ce n'est dans ce travail qu'un auxiliaire. Nous n'avons donc pas procédé à une étude particulière à son sujet.

I. Appareil. — Toutes nos expériences ont été faites dans le verre. Nous pouvions craindre que nos composés ne l'attaquent. Mais différentes mesures effectuées sur un même mixte fondu se sont montrées parfaitement reproductibles ; le dosage après refroidissement confirme la parfaite conservation du mélange salin.

Le tube à cryoscopie est placé à l'intérieur d'un deuxième tube. Ce dernier est placé dans un four électrique à enroulement (fig. 19). L'espace entre ce tube et le four est rempli de sable.

La vitesse de refroidissement des mixtes fondus doit en effet être suffisamment lente pour que le palier de cristallisation soit rectiligne et observé à sa vraie valeur. Si cette vitesse est trop grande, il ne peut y avoir équilibre thermique au moment de la cristallisation, et les indications thermométriques sont faussées.

D'autres paramètres doivent être toujours rigoureusement les mêmes,

avec agitation suffisamment rapide pour permettre l'homogénéité surtout au début de la cristallisation. Avec ce dispositif, et pour nos systèmes, le réchauffement des mélanges solides est moins favorable que le refroidissement des systèmes liquides car le gradient thermique entre la paroi du cryoscope et l'extrémité du couple thermoélectrique est très important. On obtient alors une courbe sur laquelle la fusion commençante se distingue mal.

Position du couple dans la solution, quantité de solvant, position du cryoscope dans le four doivent être toujours les mêmes. Si toutes ces conditions sont réalisées, les paliers de cristallisation sont très bons et leur durée peut atteindre dix minutes avec les quantités mises en jeu.

Le principal inconvénient rencontré est la surfusion. Si elle est importante, la température détectée est trop basse. Cette surfusion, négligeable pour LiNO_3 — moins de $1/25^\circ$ — est relativement grande pour l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$, quelques degrés. On y remédie en commençant par une très faible quantité de cristaux d'eutectique cristallisé.

La température est repérée par un couple platine-platine, rhodium, avec mesure de la f. é. m. par un potentiomètre A. O. I. P. alimenté par deux piles de f. é. m. totale 2,9 V et « taré » par un élément Weston.

Une échelle placée à deux mètres du galvanomètre relié au potentiomètre, permet d'apprécier le $1/2$ mm, soit le $1/500^\circ$.

Au moment de la cristallisation, le potentiomètre est bloqué sur la f. é. m. du couple à cette température. Le potentiomètre permet de faire varier cette f. é. m. de $40\ \mu\text{V}$, par exemple, ce qui se traduit par un déplacement du spot sur l'échelle graduée. Une table d'étalonnage du couple donne la variation de température correspondante d'où l'on déduit l'étalonnage de l'appareil, indiqué ci-dessus.

Les vitesses de refroidissement sont respectivement de $0^{\circ}8$ par minute pour le nitrate de lithium et de $0^{\circ}6$ par minute pour l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{—KNO}_3$.

II. Cryoscopie dans LiNO_3 (fig. 20). Tableau II. — On utilise 20 g de ce solvant. Les quantités de sels ajoutés sont exprimées en grammes pour 100 g de solvant.

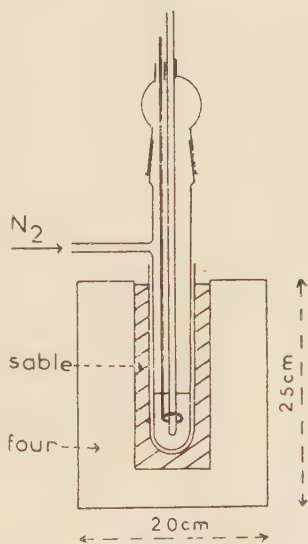


Fig. 19.

Nous devons tout d'abord déterminer la constante cryoscopique du nitrate de lithium qui n'est pas connue.

Un premier groupe de sels dissous, nitrate de potassium, nitrate de sodium, chlorure de lithium, donne le même abaissement à l'origine : $K = 60$. L'abaissement est double, $K = 118$, pour le chlorure de sodium ; il est triple $K = 179$, pour le chlorure de baryum.

Les trois premiers sels ont un ion commun avec LiNO_3 , NO_3^- et Li^+ respectivement ; le nitrate de lithium est donc dissocié en deux ions,

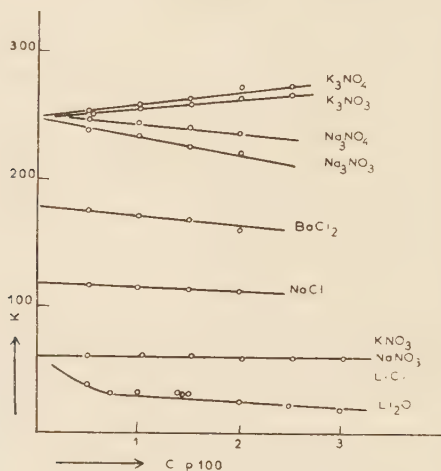


Fig. 20. — Cryoscopie dans LiNO_3 fondu.

NO_3^- et Li^+ et sa constante cryoscopique est $K = 60 \pm 1$. Ce nombre, porté dans la formule de Van't Hoff permet de déterminer la chaleur de fusion de LiNO_3 : $L_0 = 91$ cal. par gramme.

Les orthonitrites et les orthonitrates de sodium ou de potassium conduisent pour ce même solvant — LiNO_3 — à un abaissement moléculaire à l'origine de 247, qui est donc très voisin de 4×60 . Ce résultat implique la formation de quatre ions différents de Li^+ et NO_3^- .

Il s'accorde avec deux possibilités :

1) Existence d'un ion NO_4^{---} ou NO_3^{---} , ce qui implique l'existence de l'orthonitrate ou celle de l'orthonitrite, avec dissociation complète :

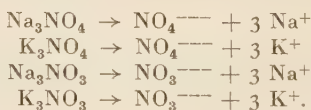


TABLEAU II

*Mesures cryoscopiques dans LiNO_3 fondu
et dans l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$.*

LiNO_3				$\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$		
	p (mg)	Δt°	K		Δt°	K
KNO_3 $M = 101$	100	0,30	60,5	KCl $M = 74,5$	1,03	153
	200	0,58	58,5		2,02	151
	300	0,86	58		2,98	148
	400	1,19	60,1		3,85	143,5
	500	1,48	59,8		4,76	142
	600	1,78	60		5,6	139
NaNO_3 $M = 85$	100	0,35	59,5		0,87	148
	200	0,71	60,3		1,68	143
	300	1,08	61,2		2,44	138
	400	1,39	59,1		2,95	128
	500	1,74	59,2		3,53	121
	600	2,05	58		4,00	113
LiCl $M = 42,5$	100	0,73	62		1,79	152
	200	1,41	60		3,44	146
	300	2,04	58		5,00	142
	400	2,88	61		6,3	134
	500	3,47	59		7,75	132
	600	4,34	61,5		—	—
NaCl $M = 58,5$	100	0,99	116		2,58	302
	200	1,95	114		5,1	298
	300	2,88	112		7,53	294
	400	3,8	111		9,3	280
BaCl_2 $M = 208,3$	100	0,42	175		1,12	468
	200	0,82	171		2,13	464
	300	1,21	168		3,2	464
	400	1,53	159,5		4,42	460
Na_3NO_4 $M = 147$	100	0,84	247		2,19	644
	200	1,66	244		4,41	647
	300	2,45	240		6,65	656
	400	3,21	236		8,87	652
Na_2NO_3 $M = 131$	100	0,91	238		2,48	649
	200	1,78	233		5,04	660
	300	2,46	225		7,6	664
	400	3,36	220		10,4	680
K_3NO_4 $M = 195$	100	0,65	254		1,23	480
	200	1,32	257		1,26	246
	300	2,02	263		1,08	140
	400	2,8	273		1,37	134
	500	3,5	273		1,54	120

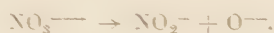
LiNO ₃				LiNO ₃ — KNO ₃			
		p (mg)	Δt°			Δt°	K
K ₂ NO ₃ M = 170		100	0.70			1.32	474
		200	1.44			2.75	492
		300	2.18			4.20	508
		400	2.05			5.02	530
		500	3.70			7.5	530
Li ₂ O M = 30		100	0.02				
		130	0.70				
		200	1.13				
		268	1.38				
		280	1.42				
		300	1.55				
		400	1.53				
		500	1.07				
		600	1.80				
							37.2
							30.0
							34
							31
							30.5
							31
							23
							20
							18

2° Dédoublément de l'anion orthonitrate avec mise en liberté d'un anion O[—] :



Dans ce cas, en effet, le système comporte aussi quatre ions différents de ceux du solvant : il diffère du précédent par l'intervention de l'anion O[—] au lieu de NO₄⁻⁻⁻.

Cette réserve n'est pas valable pour l'orthonitrite. Si l'anion NO₃⁻⁻⁻ subit une dissociation analogue à celle que peut subir l'anion NO₄⁻⁻⁻, le système comporte alors cinq ions différents de ceux du solvant :



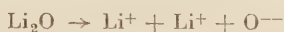
On trouverait une constante cryoscopique à l'origine quintuple de celle de LiNO₃ soit $5 \times 60 = 300$.

Cryoscopie de l'oxyde (1, 2). Rappelons que la température de fusion de LiNO₃ n'est abaissée que de 2° environ pour une addition de 70 Li₂O p. 100.

L'abaissement à l'origine pour la partie rectiligne de la courbe K = F.c, est 30 soit la moitié de la constante cryoscopique du nitrate de lithium. Pour des pourcentages supérieurs à 0,75 Li₂O p. 100 l'oxyde semble donc être associé et serait sous la forme Li₂O₂ ; cette association augmentant du reste avec la concentration : pour c = 3 p. 100, K = 18.

Aux faibles pourcentages, la courbe se relève : pour c = 0,5 p. 100, K = 37,2. On peut conclure que pour une solution infiniment diluée

l'oxyde est dissocié. Si la courbe tend vers $K = 60$ la dissociation pourrait être :



ce qui manifeste un ion non commun O^{--} . Zarzycki (20) admet cette dissociation dans l'étude de la cryoscopie de Li_2O dans LiBO_2 .

REMARQUE. — Les courbes $K = f(c)$ relatives aux orthosels sont très voisines de droites avec pente positive pour les orthosels de potassium et pente négative pour les orthosels de sodium. Orthosels de potassium et orthosels de sodium se différencient donc. On peut admettre que la dissociation de Na_3NO_4 et de Na_3NO_3 à l'état dissous diminue quand leur concentration dans le solvant augmente ; d'où la diminution des valeurs de $\frac{\Delta t}{m}$ et la pente négative des droites correspondantes. Par contre, si les orthosels de potassium donnent des ions associés dont le nombre croît avec la concentration, les valeurs de $\frac{\Delta t}{m}$ augmentent et la pente des droites correspondantes est alors positive.

III. Cryoscopie dans l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (fig. 21).
Tableau II. — D'après nos mesures, les caractéristiques de cet eutectique sont : température, 127° , concentration, 34,5 g LiNO_3 p. 100.

Avant nous, Diogenow (21) a indiqué, 125° et 34,9.

Le binaire $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ ne laisse cristalliser que ses deux consti-

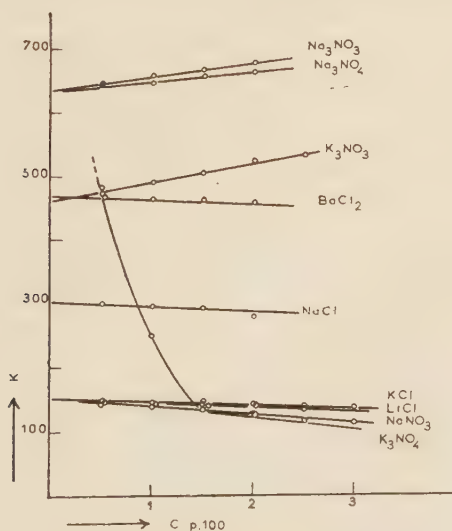


Fig. 21. — Cryoscopie dans l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$.

tuants. Nous l'avons vérifié, après Diogenow; la détermination de son eutectique ne comporte pas de difficulté. Des quantités croissantes de KNO_3 ajoutées à LiNO_3 abaissent le point de cristallisation commençante jusqu'à une limite très reproductible.

Deux séries d'expériences sont faites.

La première permet de déterminer la constante cryoscopique de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$. La seconde étudie le comportement de chacun des sels étudiés — orthonitrite ou orthonitrate — quant à l'abaissement de la température relative à la coexistence des deux sels de l'eutectique dans l'état solide.

Toutes les expériences portent sur 29 g de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$.

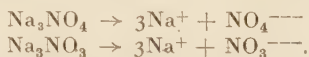
1 KCl , LiCl et NaNO_3 donnent un abaissement moléculaire limite de 156, alors que NaCl donne un abaissement moléculaire sensiblement double de ce dernier, soit 304, et que BaCl_2 donne un abaissement moléculaire triple, 470.

Chacun des trois premiers sels a un ion différent — Cl^- ou Na^+ — de ceux de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$, alors que les deux ions de NaCl sont différents de ces derniers et que BaCl_2 présente trois ions — Ba^{++} et 2 Cl^- — différents de ceux de cet eutectique.

D'après la règle de Stortenbeker (16) la différenciation entre KCl , LiCl , NaNO_3 , NaCl et BaCl_2 implique que la constante cryoscopique de l'eutectique soit $K_0 = 156 \pm 2$.

Les courbes $K = f(c)$ sont, pour ces cinq sels, pratiquement linéaires avec une pente de même signe : < 0 .

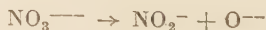
2 Les deux orthosels de sodium donnent des résultats analogues qui s'interprètent facilement : chacun d'eux donne un tronçon rectiligne pour la courbe $K = f(c)$, de pente positive, avec une valeur à l'origine bien définie $K_0 = 638$, soit sensiblement 4×156 . Ils manifestent donc quatre ions différents de ceux de l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$. Les réactions de dissociation suivantes s'accordent avec ces résultats :



Ainsi donc, l'incertitude laissée par l'étude cryoscopique de ces composés dans LiNO_3 est levée. En conséquence, les anions NO_4^{---} et NO_3^{---} gardent leur individualité dans les conditions opératoires adoptées.

Le composé K_3NO_3 donne, lui aussi une variation rectiligne de $K = f(c)$, avec pente positive. Mais, le K_0 correspondant est seulement 468, soit 3×156 . Ce résultat est surprenant. Si ce sel était dissocié à la manière de celui de sodium, il n'aurait qu'un ion non commun, NO_3^{---} , avec ceux de l'eutectique; on trouverait alors $K_0 = 156$.

On ne peut pas non plus envisager une dissociation de l'ion orthonitrite :



qui donnerait deux ions différents de ceux de l'eutectique, donc avec $K_0 = 2 \times 156$. L'abaissement triple trouvé pour K_3NO_3 dénote une complication, telle que la formation d'ions nouveaux, le corps de fond pouvant intervenir.

De toutes façons, l'orthonitrite de potassium manifeste une individualité. Un mélange de nitrite et de monoxyde donnerait, en effet, deux ions différents NO_2^- et O^{--} , de ceux de l'eutectique, soit un K_0 voisin de 2×156 .

Le composé K_3NO_4 se comporte d'une manière très particulière. Sa courbe $K = f(c)$, rectiligne entre $1,5 < c < 3$ g p. 100 s'infléchit fortement pour les faibles concentrations. La partie rectiligne correspond à la valeur voisine de 156 ; le sel ne laisse apparaître qu'un ion différent de ceux de l'eutectique : NO_4^{---} :



Il se comporte, dans ce domaine de concentration, comme Na_3NO_4 .

L'élévation progressive de K , à mesure que c s'abaisse au-dessous de 1,5 g p. 100, dénote l'intervention d'ions nouveaux. On retrouve un comportement analogue à celui de K_3NO_3 ; mais ici, le nombre des ions reste incertain ; l'extrapolation pour $c = 0$ n'est pas possible en effet, du fait de la variation très rapide de K . Il est certain cependant que ce nombre dépasse 3.

En résumé, l'existence des orthonitrites et des orthonitrates est confirmée pour le sodium et le potassium par cryoscopie en milieu salin fondu. Mais des complications distinguent les composés de potassium, imputables semble-t-il à des condensations d'ions ou de molécules.

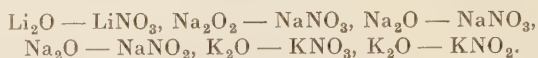
RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail avait pour objet de rechercher à mettre en évidence une fixation de l'oxyde Li_2O , Na_2O ou K_2O sur le nitrate et sur le nitrite correspondant, ainsi qu'à caractériser le composé, éventuellement formé, par voie physique.

Nous avons tout d'abord mis au point la préparation des oxydes Li_2O et K_2O .

Le métal alcalin est soumis à un courant d'oxygène dilué dans un gaz inerte : azote pour le potassium ou argon pour le lithium. Cette méthode, qui ne semble pas avoir encore été utilisée, permet d'obtenir en un temps assez court des quantités relativement importantes d'oxyde, soit 5 à 6 g de Li_2O en 15 minutes ou 10 g de K_2O en 1,30 h. La préparation de l'oxyde de sodium n'est dans ce travail qu'une mise en pratique d'une réaction connue : réduction du bioxyde par le métal.

1) Nous avons établi six diagrammes d'équilibre thermique de cristallisation :



Le premier ne manifeste ni solution-solide ni combinaison.

Le second comporte une cristallisation uniquement comme solution-solide avec un eutectique et une très large zone de non-miscibilité dans l'état solide.

Chacun des quatre autres systèmes fait apparaître la cristallisation d'une combinaison équimoléculaire entre nitrate et mono-oxyde ou nitrite et mono-oxyde. Deux de ces combinaisons subissent le phénomène de transition : NaNO_2 , Na_2O et KNO_3 , K_2O . L'une est à la limite de la fusion congruente : KNO_2 , K_2O .

Le liquidus de la combinaison NaNO_3 , Na_2O comporte un long palier de température, situé entre deux eutectiques, étendu entre 20 et 72 Na_2O p. 100. On observe dans ce système un phénomène de démixtion.

Deux de ces composés sont nouveaux : KNO_3 , K_2O et KNO_2 , K_2O .

Le lithium se distingue donc du sodium et du potassium en ne manifestant pas de composé de ce type.

2) Les quatre composés rencontrés par cristallisation des mixtes fondus ont été soumis à deux séries d'investigations en vue de les distinguer d'un mélange de leurs constituants :

a) Thermogravimétrie dans le gaz carbonique et dans l'oxygène.

NaNO_3 , Na_2O et NaNO_2 , Na_2O ne se distinguent pratiquement pas des mélanges équimoléculaires de nitrate, ou de nitrite et d'oxyde. KNO_3 , K_2O et KNO_2 , K_2O , au contraire, manifestent une individualité : la fixation du gaz carbonique est suivie d'une perte partielle d'oxygène, un atome d'oxygène par mole de sel. De même, la fixation d'oxygène est suivie d'une perte de ce même gaz : un atome d'oxygène par mole de sel ; mais le sel dérivé du nitrate n'a fixé préalablement qu'un atome d'oxygène, alors que le sel dérivé du nitrite en fixe deux.

b) Cryoscopie dans LiNO_3 et dans l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$.

Les résultats sont très nets et permettent une conclusion sûre.

L'abaissement cryoscopique à l'origine manifeste l'existence de quatre ions pour NaNO_3 , Na_2O et NaNO_2 , Na_2O . Il faut donc admettre l'intervention d'un ion nouveau : NO_4^{---} et NO_3^{---} vraisemblablement.

Les composés KNO_3 , K_2O et KNO_2 , K_2O manifestent, de même, quatre ions dans le nitrate de lithium fondu. Là encore, un anion NO_4^{---} et un anion NO_3^{---} sont probables. Des complications se présentent pour ces mêmes composés avec l'eutectique $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$; elles sont dans le sens d'une association d'ions ou de molécules.

BIBLIOGRAPHIE

1. ZINTL et MORAWIETZ. — *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 1938, **236**, 372-410.
2. KLEMENC et GUTMANN. — *Monatshefte*, 1950, **81**, 361-367.
3. BERGMANN et RESHETNIKOV. — *Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1954, **25**, 208-217.
4. RENGADE. — *Annales de Chimie et Physique*, 1907, 348.
5. ZINTL et BAUMBACH. — *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 1931, **198**, 88.
6. DITTMAR. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1888, **7**, 730.
7. AUBRY et GLEITZER. — *Bull. Soc. Chimique*, 1957, 809-810.
8. HULSE et NAUTZ. — *U. S.* 2 685 500, 3 août 1954.
9. Bad. Anil. Soda Fabk. — Brevet DP 143.216, 1902.
10. A. HÉROLD. — *Thèse Paris*, 1951.
11. KROGER et JANESTZKO. — *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 1956, **287**, 28.
12. LEMARCHAND et JACOB. — *Bull. Soc. Chimique*, 1935, **2**, 479-487.
13. BREWER et J. L. MARGRAVE. — *U. S. At. Energ. Nat. Sci. Found.*, DC UCRL, 1864, 1952, 2-23.
14. M. CENTNERSZWER et M. BLUMENTHAL. — *Bl. Acad. Polon.*, 1933, A-505.
15. BUREAU. — *Thèse Paris*, 1937.
16. STORTENBEKER. — *Z. Phys. Chem.*, 1892, **183**, 10.
17. H. MULLER. — *Thèse Paris*, 1937.
18. DARMOIS. — *Bull. Soc. Chimique*, 1950, 68.
19. G. PETIT. — *C. R.*, 1952, **234**, 1281-1283.
20. ZARZYCKI. — *Thèse Paris*, 1952.
21. DIOGENOW. — *Ber. Akad. Wiss. U. S. S. R.*, 1951, **78**, 697.
22. KASATOCHKIN et V. KOTOV. — *J. Chem. Physics*, 1936, **4**, 458.
23. PINCK. — *Thèse Strasbourg*, 1928.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie Minérale.
Professeur A. CHRÉTIEN).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'infra-rouge en tant que méthode physique
d'analyse des gaz.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 juillet 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.



